

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063023 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 47/40 //**
(A01N 47/40, 47:04, 43:653)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014287

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Dezember 2004 (15.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 60 836.2 23. Dezember 2003 (23.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE];
51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JAETSCH, Thomas**
[DE/DE]; Merlostr. 22, 50668 Köln (DE). **BRUNS,**
Rainer [DE/DE]; Walter-Flex-Str. 9, 51373 Leverkusen
(DE). **SPETMANN, Peter** [DE/DE]; Doerperhofstr. 35,
47800 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND**
GMBH; 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

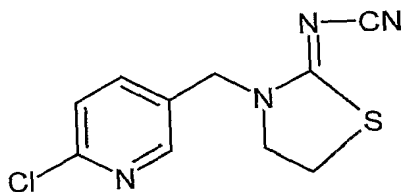
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MEANS FOR PROTECTING AGAINST TECHNICAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM SCHUTZ VON TECHNISCHEN MATERIALIEN



(I)

(57) Abstract: A compound of formula (I) with metal salts
or acid addition compounds particularly suitable for protecting
technical material against insect attacks or destruction thereby.

(57) Zusammenfassung: Die Verbindung der Formel (I) deren
Metallsalze oder Säureadditionsverbindungen eignet sich her-
vorragend zum Schutz von technischen Materialien vor Befall
und/oder Zerstörung durch Insekten.

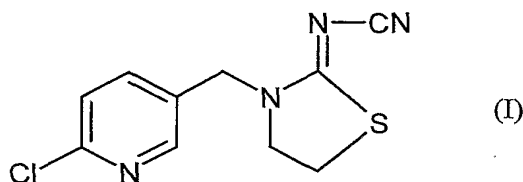


WO 2005/063023 A1

Mittel zum Schutz von technischen Materialien

Die Anmeldung betrifft die Verwendung der Verbindung 1-(2-Chlor-5-pyridylmethyl)-2-cyan-
iminothiazolidin (Thiacloprid) als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien gegen
Befall und Zerstörung durch Insekten. Die Verbindung Thiacloprid ist bekannt aus EP-A 235 725
5 und wird dort als zum Schutz von Pflanzen geeignet beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von Thiacloprid der Formel (I)



dessen Metallsalzen oder Säureadditionsverbindungen als Mikrobizid zum Schutz von technischen
Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Insekten.

- 10 Das Pyridinderivat kann nicht nur in Form der freien Base sondern auch in Form eines Metallsalz-
Komplexes oder als Säureadditions-Salz vorliegen. Als Metallsalz kommen vorzugsweise Salze
von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VII. Nebengruppe des
Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Alu-
minium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel, beispielhaft genannt seien.
- 15 Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren
ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure,
ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

- Die Metallsalz-Komplexe des Pyridinderivats können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren
erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen
20 zum Thiacloprid. Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren
isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

- Zur Herstellung von Säureadditionssalzen des Pyridinderivates kommen vorzugsweise folgende
Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasser-
stoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefel-
25 säure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure,
Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hy-
droxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure,

Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, p-Decyl-phenylsulfonsäure, p-Dodecyl-phenylsulfonsäure, 1,4-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Benzoesäure und gegebenenfalls substituierte Benzoesäuren.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen können in einfacher Weise nach üblichen Salz-
5 bildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Überraschenderweise zeigt die Verbindung der Formel (I) eine besonders hohe insektizide
10 Wirkung gegen Holz und Kunststoff zerstörenden Insekten wie z.B.

A: Hautflügler:

Sirex juvencus

Urocerus augur

Urocerus gigas

15 Urucerus gigas taignus

B: Käfer:

Anobium punctatum

Apate monachus

Bostrychus capucins

20 Chlorophores pilosus

Dendrobium pertinex

Dinoderus minutus

Ernobius mollis

Heterobostrychus brunneus

25 Hylotrupes bajulus

Lyctus africanus

Lyctus Brunneus

Lyctus linearis

Lyctus planicollis

30 Lyctus pubescens

Minthea rugicollis

Priobium carpini

Ptilinur pecticornis

- Sinoxylon spec.
 Trogoxylon aequale
 Trypto dendron spec.
 Xestobium rufovillosum
 5 Xyleborus spec.

 C: Termiten:
 Coptotermes formosanus
 Cryptotermes brevis
 Heterotermes indicola
 10 Kalotermes flavicollis
 Mastotermes darwiniensis
 Reticulitermes flavipes
 Reticulitermes lucifugus
 Reticulitermes santonensis
 15 Zootermopsis nevadensis

Die Menge an einzusetzendem Wirkstoff (I) ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und dem zu schützenden Material abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend, 0,00005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0.1 Gew.-% des Wirkstoffs (I), bezogen auf das zu schützende
 20 Material, einzusetzen.

Die bisher im Holzschutz eingesetzten Insektizide – Organophosphorester (z. B. Phoxim, Chlorpyrifos), synthetische Pyrethroide (z. B. Permethrin, Cyfluthrin, Bifenthrin), IGRs (Insect Growth Inhibitors; z.B. Flufenoxuron, Fenoxycarb), Nitroimine (z.B. Clothianidin, Imidacloprid) – zeichnen sich durch mindestens einen der folgenden Nachteile aus:

- 25 a) generelle schwache Wirksamkeit
 b) Wirksamkeitslücken
 c) Hohe akute Toxizität
 d) Schlechte Wetterbeständigkeit, z. B. gegen Auswaschung
 e) Unausgeglichenes Wirksamkeitsspektrum

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Wirkstoff der Formel (I) bei einer vergleichsweise niedrigen akuten Toxizität eine besonders hohe insektizide Wirkung sowohl gegen holzzerstörende Käfer als auch gegen Holz- und Kunststoff-zerstörende Termiten besitzt. Weiterhin wurde unerwartet gefunden, dass die hohe Wirksamkeit nach sehr intensiven Auswaschprüfungen gemäß der Europäischen Standard-Testmethode EN 84 nicht nachlässt.

Der Wirkstoff der Formel (I) kann als solcher, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes der Formel (I) mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen organisch-chemische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein polares organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein öliges bzw. ölartiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser mit gegebenenfalls einem Emulgator und/oder Netzmittel in Frage. Als übliche schwerflüchtige wasserunlösliche ölige oder ölartige Lösungsmittel werden vorzugsweise die jeweiligen Mineralöle/mineralölhaltige Lösungsmittelgemische oder deren Aromatenfraktionen verwendet. Vorzugsweise seien Testbenzin, Petroleum oder Alkylbenzole genannt, daneben Spindelöl und Monochlornaphthalin. Die Siedebereiche dieser schwerflüchtigen Lösemittel (gemische) überschreiten den Bereich von ca. 170°C bis maximal 350°C.

Die vorbeschriebenen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel können teilweise durch leichter flüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden.

Zur Herstellung eines Holzschutzmittels wird vorzugsweise ein Teil des oben beschriebenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durch ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen dabei Lösungsmittel, die Hydroxylgruppen, Estergruppen, Ethergruppen oder Gemische dieser Funktionalität enthalten, zum Einsatz. Beispielfhaft seien Ester oder Glykolether genannt. Als Bindemittel werden erfindungsgemäß verstanden: Wasserverdünnbare bzw. in organisch-chemischen Lösungsmitteln lösliche, dispergier- oder emulgierbare Kunstharze, bindende trocknende Öle, z.B. auf Basis von Acrylharzen, Vinylharzen, Polyesterharzen, Polyurethanharzen, Alkydharzen, Phenolharzen,

Kohlenwasserstoffharzen, Silikonharzen. Das benutzte Bindemittel kann als Lösung, Emulsion oder Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Gemische aus Alkydharzen und trocknendem pflanzlichen Öl verwendet. Besonders bevorzugt sind Alkydharze mit einem Ölanteil zwischen 45 und 70 %.

- 5 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällung vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

- 10 Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Diocetyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat und Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

- 15 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt vorzugsweise Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der obengenannten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

- 20 Der Wirkstoff der Formel (I) bzw. diesen enthaltende Mittel bzw. Konzentrate werden vorzugsweise zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen sowie von Kunststoffen gegen Befall und Zerstörung durch Insekten, insbesondere im tropischen Holzschutz eingesetzt.

- 25 Der Begriff "Holz" soll im Sinne der vorliegenden Erfindung Massivholz, Holzprodukte und Holzverbundstoffe wie beispielsweise Rundholz, Schnittholz, Konstruktionsholz, Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzzäune, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden, umfassen.

Unter "Kunststoffen" sind insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol, Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen und Polyester zu verstehen.

- 30 Ein besonders effektiver Holzschutz kann durch den Einsatz großtechnischer Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt werden.

Der Wirkstoff der Formel (I) kann gegebenenfalls in Kombination mit mindestens einem anderen Wirkstoff aus der Reihe der Insektizide oder der Fungizide zur Vergrößerung des Wirkspektrums oder Erzielung besonderer Effekte, wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor holzerstörenden Pilzen, eingesetzt werden. Hierbei bevorzugte Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen

5 aus der Reihe der Fungizide:

Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet;

Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

Quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie Benzalkoniumchlorid,

10 Benzyl dimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl dimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Didecyl-methyl-poly(oxyethyl)-ammoniumpropionat

Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Azole wie Cyproconazole, Ipconazole, 15 Epoxyconazole, Fluquinconazole, Triadimefon, Triadimenol, Bitertanol, Tebuconazole, Propiconazole, Azaconazole, Hexaconazole, Prochloraz, Bromuconazole, Metconazole, Penconazole, Clotimazole, Climbazole, Imizalil, Iodderivate wie Diiodmethyl-o-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexyl-carbammat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbammat, Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 20 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophen, o-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol;

Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chloro-N-methyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, Benzisothiazolinone, 4,5-Trimethylen-N-methylisothiazol-3-on;

Methoxyacrylate wie Azoxystrobin, Trifloxystrobin;

25 Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze) Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin;

Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octoat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze und -oxide wie Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO , CuSO_4 , CuCl_2 , Kupferborate, Kupferfluorsilikate, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kupferhydroxycarbonat; Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer;

- 5 Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuram-disulfid;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalidinitril;

Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophene wie Bethoxazin;

- 10 Chinoline wie Quinoxifen, 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax.

Als mögliche Insektizide seien genannt:

- Acetamiprid, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Beta-cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlorfenapyr, Chlorpyrifos, Clothianidin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Ethofenprox, Fenoxycarb, Fipronil, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Imidacloprid, Nitenpyram, Permethrin, Pyriproxifen, Silafluofen, Tebufenozide, Thiamethoxam, Tralomethrin, Triflumuron.
- 15

Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen mit folgenden Insektiziden:

- 20 Alpha-cypermethrin, Bifenthrin, Chlorfenapyr, Clothianidin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Fipronil, Imidacloprid, Permethrin, Thiamethoxam.

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen mit folgenden Insektiziden:

Alpha-cypermethrin, Bifenthrin, Chlorfenapyr, Cypermethrin, Fipronil, Imidacloprid, Permethrin, Thiamethoxam.

- 25 Besonders bevorzugte Mischungspartner sind:

Azaconazole, Cyproconazole, Fluquinconazole, Hexaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Triadimenol, Triadimefon, Imazalil, Prochloraz, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Thiabendazole,

Fenpropimorph, Tridemorph, Bethoxazin, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzalkoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Didecyl-methyl-poly(oxyethyl)-ammoniumpropionat, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Trifloxystrobin.

Insbesondere bevorzugte Mischungspartner sind:

- 5 Cyproconazole, Fluquinconazole, Tebuconazole, Triadimefon, Prochloraz, Tolyfluanid, Bethoxazin, Benzalkoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Didecyl-methyl-poly(oxyethyl)-ammoniumpropionat, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat.

Die zum Schutz von technischen Materialien, insbesondere von Holz und Kunststoffen erfindungsgemäß verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten 0,00001 bis 20 Gew.-%, 10 bevorzugt 0,0001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 1 Gew.-% mindestens eines insektiziden Wirkstoffs, wobei 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 98 bis 100 Gew.-% an insektizidem Wirkstoff aus dem Wirkstoff der Formel (I) besteht.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mindestens einen weiteren Wirkstoff aus der Reihe der 15 oben genannten Fungizide in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren insektiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Beispiele**Beispiel 1** (Imprägniermittel)

0.025 % Thiacloprid, 0.6 % Tebuconazole, 2.67 % Alkydharz, 96.705 % Toluol

Beispiel 2 (Grundierung)

- 5 0,01 % Thiacloprid, 0.45 % Dichlofluanid, 10 % Alkydharz, 6 % Dowanol DPM, 83,54 %
Testbenzin

Beispiel 3 (Emulgierbares Konzentrat)

0.5 % Thiacloprid, 5 % Tebuconazole, 35 % Texanol, 32 % Emulgator, 27.5 % Cyclohexanon

Tabelle 1: Vergleichende Wirksamkeits-Grenzwerte gegen Termiten (EN 117) und holzerstörende Käfer (EN 46) geprüft nach Europäischen Standard-Testmethoden

Prüfinsekt	Thiacloprid	Cyfluthrin	Fenoxycarb
<i>Reticulitermes santonensis</i> (Termite)			
EN 117 ¹⁾ (ohne Belastung)		n.t.	
EN 117 (mit EN 84 ²⁾)	< 1 g/m ³ < 1 g/m ³	10 - 20 g/m ³	unwirksam gegen Termiten
<i>Hyloterpes bajulus</i> (Hausbock)			
EN 46 ³⁾ (ohne Belastung)	< 0,01 g/m ²	< 0,006 g/m ²	0,005 g/m ²
EN 46 (mit EN 84)	< 0,01 g/m ²	< 0,006 g/m ²	0,050 g/m ²

¹⁾ EN 117 Holzschutzmittel; Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegenüber *Reticulitermes santonensis* De Feytaud (Laboratoriumsverfahren)

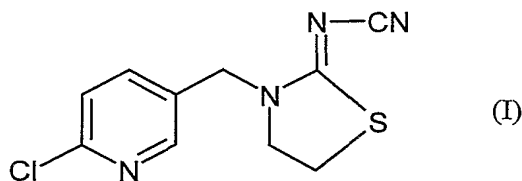
²⁾ EN 84 Holzschutzmittel; Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischer Prüfung - Auswaschbeanspruchung

³⁾ EN 46 Holzschutzmittel; Bestimmung der vorbeugenden Wirkung gegenüber Eilärven von *Hyloterpes bajulus* (L.) (Laboratoriumsverfahren)

⁴⁾ EN 73 Holzschutzmittel; Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen - Verdunstungsbeanspruchung

Patentansprüche

1. Verwendung der Verbindung der Formel (I)



- deren Metallsalze oder Säureadditionsverbindungen als Insektizid zum Schutz von
5 technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Insekten.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technisches Material Holz, Holzverbundstoffe, Holzwerkstoffe und Kunststoffe geschützt werden.
3. Mittel zum Schutz von technischen Materialien enthaltend eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder deren Metallsalze oder Säureadditionsverbindungen und mindestens
10 ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel.
4. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiterer antimikrobiell wirksamer Stoff enthalten ist.
5. Mittel gemäß wenigstens einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiterer antimikrobiell wirksamer Stoff aus der Reihe der Fungizide und
15 Insektizide enthalten ist.
6. Mittel gemäß wenigstens einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als biozider Wirkstoff 0,00001 bis 20 Gew.-% mindestens eines Insektizids enthalten ist, wobei das Insektizid zu 50 bis 100 Gew.-% aus dem Wirkstoff der Formel (I) besteht.
7. Verwendung eines Mittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 3 bis 6 zum Schutz
20 von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Insekten.
8. Verfahren zum Schutz von Holz und Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Holz oder den Kunststoff mit einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 behandelt.
9. Holz und Kunststoffe dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N47/40
 //(A01N47/40, 47:04, 43:653)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/65313 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ERDELEN, CHRISTOPH; ANDERSCH, WOLFRAM; STENZ) 23 December 1999 (1999-12-23) page 1, lines 4-7 page 26, lines 15-20 page 30, line 30 - page 32, line 7 page 32, line 19 - page 35, line 16 page 35, lines 18,19 page 35, lines 21-30	1-9
X	WO 03/015515 A (BAYER CROPSCIENCE AG; WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE; MAULER-MACHNIK, AST) 27 February 2003 (2003-02-27) page 1, paragraph 4 - page 4, line 10 page 28, line 10 - page 30, line 2 ----- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2005

Date of mailing of the international search report

29/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marie, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/56156 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FISCHER, REINER; ERDE) 28 September 2000 (2000-09-28) page 1, lines 4-7 page 17; compounds IIA, IIK page 37, line 25 - page 39, line 2 page 39, lines 14-16 claims 1-6 -----	1-9
X	WO 03/070000 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; ANDERSCH, WOLFRAM; ERDELEN, CHRI) 28 August 2003 (2003-08-28) claims 1-5 page 22, line 14 - page 23, line 21 page 24, lines 1-16 -----	1-9
X	WO 02/056691 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FUCHS, RAINER; ANDERS) 25 July 2002 (2002-07-25) page 16, line 20 - page 17, line 6 page 32, line 28 - page 34, line 31 -----	1-9
X	CA 2 086 351 A1 (MILES INC) 10 July 1993 (1993-07-10) page 1, lines 4-6 page 11, lines 20-25 example 12; compound G page 48; table 12 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9965313	A	23-12-1999	DE 19829075 A1	23-12-1999
			AT 278322 T	15-10-2004
			AU 752045 B2	05-09-2002
			AU 4607099 A	05-01-2000
			BR 9911348 A	13-03-2001
			CA 2335144 A1	23-12-1999
			CN 1305345 A ,C	25-07-2001
			DE 59910754 D1	11-11-2004
			WO 9965313 A1	23-12-1999
			EP 1089626 A1	11-04-2001
			JP 2002518302 T	25-06-2002
			NO 20006327 A	14-02-2001
			NZ 508884 A	25-10-2002
			TR 200003701 T2	21-05-2001
			US 2003149080 A1	07-08-2003
			US 6436968 B1	20-08-2002
			US 2005026962 A1	03-02-2005
			ZA 200006978 A	24-05-2001
WO 03015515	A	27-02-2003	DE 10140108 A1	06-03-2003
			BR 0211973 A	21-09-2004
			CA 2457570 A1	27-02-2003
			EG 23362 A	31-01-2005
			WO 03015515 A1	27-02-2003
			EP 1423003 A1	02-06-2004
			HU 0401319 A2	28-09-2004
			JP 2004538325 T	24-12-2004
			MX PA04001321 A	20-05-2004
			US 2005009703 A1	13-01-2005
WO 0056156	A	28-09-2000	DE 19913174 A1	28-09-2000
			AT 241904 T	15-06-2003
			AU 760003 B2	08-05-2003
			AU 3166800 A	09-10-2000
			BR 0009284 A	22-01-2002
			CN 1345182 A ,C	17-04-2002
			DE 50002452 D1	10-07-2003
			EG 23116 A	28-04-2004
			WO 0056156 A1	28-09-2000
			EP 1164847 A1	02-01-2002
			ES 2194707 T3	01-12-2003
			JP 2002539228 T	19-11-2002
			MX PA01009564 A	04-06-2002
			NZ 514361 A	30-05-2003
			PT 1164847 T	31-10-2003
			TR 200102705 T2	22-04-2002
			US 2004082650 A1	29-04-2004
			US 6716874 B1	06-04-2004
			ZA 200106801 A	19-08-2002
WO 03070000	A	28-08-2003	DE 10207242 A1	04-09-2003
			AU 2003206870 A1	09-09-2003
			BR 0307834 A	07-12-2004
			CA 2476818 A1	28-08-2003
			WO 03070000 A1	28-08-2003
			EP 1478234 A1	24-11-2004
WO 02056691	A	25-07-2002	DE 10134720 A1	25-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02056691	A	BR 0206550 A	22-06-2004
		CN 1487790 A	07-04-2004
		EG 23181 A	30-06-2004
		WO 02056691 A1	25-07-2002
		EP 1359803 A1	12-11-2003
		JP 2004521888 T	22-07-2004
		US 2004063703 A1	01-04-2004
		ZA 200305484 A	06-09-2004
CA 2086351	A1 10-07-1993	AU 652682 B2	01-09-1994
		AU 3101893 A	15-07-1993
		BR 9300040 A	05-10-1993
		CN 1080474 A ,C	12-01-1994
		JP 5345704 A	27-12-1993
		ZA 9300127 A	16-08-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N47/40
 //(A01N47/40, 47:04, 43:653)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/65313 A (BAYER AKTIENGESellschaft; ERDELEN, CHRISTOPH; ANDERSCH, WOLFRAM; STENZ) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Seite 1, Zeilen 4-7 Seite 26, Zeilen 15-20 Seite 30, Zeile 30 - Seite 32, Zeile 7 Seite 32, Zeile 19 - Seite 35, Zeile 16 Seite 35, Zeilen 18,19 Seite 35, Zeilen 21-30 -----	1-9
X	WO 03/015515 A (BAYER CROPSCIENCE AG; WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE; MAULER-MACHNIK, AST) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Seite 1, Absatz 4 - Seite 4, Zeile 10 Seite 28, Zeile 10 - Seite 30, Zeile 2 ----- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marie, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/56156 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FISCHER, REINER; ERDE) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 1, Zeilen 4-7 Seite 17; Verbindungen IIA, IIK Seite 37, Zeile 25 - Seite 39, Zeile 2 Seite 39, Zeilen 14-16 Ansprüche 1-6 -----	1-9
X	WO 03/070000 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; ANDERSCH, WOLFRAM; ERDELEN, CHRI) 28. August 2003 (2003-08-28) Ansprüche 1-5 Seite 22, Zeile 14 - Seite 23, Zeile 21 Seite 24, Zeilen 1-16 -----	1-9
X	WO 02/056691 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FUCHS, RAINER; ANDERS) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Seite 16, Zeile 20 - Seite 17, Zeile 6 Seite 32, Zeile 28 - Seite 34, Zeile 31 -----	1-9
X	CA 2 086 351 A1 (MILES INC) 10. Juli 1993 (1993-07-10) Seite 1, Zeilen 4-6 Seite 11, Zeilen 20-25 Beispiel 12; Verbindung G Seite 48; Tabelle 12 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9965313	A	23-12-1999	DE 19829075 A1	23-12-1999
			AT 278322 T	15-10-2004
			AU 752045 B2	05-09-2002
			AU 4607099 A	05-01-2000
			BR 9911348 A	13-03-2001
			CA 2335144 A1	23-12-1999
			CN 1305345 A ,C	25-07-2001
			DE 59910754 D1	11-11-2004
			WO 9965313 A1	23-12-1999
			EP 1089626 A1	11-04-2001
			JP 2002518302 T	25-06-2002
			NO 20006327 A	14-02-2001
			NZ 508884 A	25-10-2002
			TR 200003701 T2	21-05-2001
			US 2003149080 A1	07-08-2003
			US 6436968 B1	20-08-2002
			US 2005026962 A1	03-02-2005
			ZA 200006978 A	24-05-2001
WO 03015515	A	27-02-2003	DE 10140108 A1	06-03-2003
			BR 0211973 A	21-09-2004
			CA 2457570 A1	27-02-2003
			EG 23362 A	31-01-2005
			WO 03015515 A1	27-02-2003
			EP 1423003 A1	02-06-2004
			HU 0401319 A2	28-09-2004
			JP 2004538325 T	24-12-2004
			MX PA04001321 A	20-05-2004
			US 2005009703 A1	13-01-2005
WO 0056156	A	28-09-2000	DE 19913174 A1	28-09-2000
			AT 241904 T	15-06-2003
			AU 760003 B2	08-05-2003
			AU 3166800 A	09-10-2000
			BR 0009284 A	22-01-2002
			CN 1345182 A ,C	17-04-2002
			DE 50002452 D1	10-07-2003
			EG 23116 A	28-04-2004
			WO 0056156 A1	28-09-2000
			EP 1164847 A1	02-01-2002
			ES 2194707 T3	01-12-2003
			JP 2002539228 T	19-11-2002
			MX PA01009564 A	04-06-2002
			NZ 514361 A	30-05-2003
			PT 1164847 T	31-10-2003
			TR 200102705 T2	22-04-2002
			US 2004082650 A1	29-04-2004
			US 6716874 B1	06-04-2004
			ZA 200106801 A	19-08-2002
WO 03070000	A	28-08-2003	DE 10207242 A1	04-09-2003
			AU 2003206870 A1	09-09-2003
			BR 0307834 A	07-12-2004
			CA 2476818 A1	28-08-2003
			WO 03070000 A1	28-08-2003
			EP 1478234 A1	24-11-2004
WO 02056691	A	25-07-2002	DE 10134720 A1	25-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02056691	A		BR	0206550 A	22-06-2004
			CN	1487790 A	07-04-2004
			EG	23181 A	30-06-2004
			WO	02056691 A1	25-07-2002
			EP	1359803 A1	12-11-2003
			JP	2004521888 T	22-07-2004
			US	2004063703 A1	01-04-2004
			ZA	200305484 A	06-09-2004
CA 2086351	A1	10-07-1993	AU	652682 B2	01-09-1994
			AU	3101893 A	15-07-1993
			BR	9300040 A	05-10-1993
			CN	1080474 A ,C	12-01-1994
			JP	5345704 A	27-12-1993
			ZA	9300127 A	16-08-1993